

2016 年度 修士論文要旨

## 結晶状態におけるアセン系ジケトン前駆体の光変換に関する研究

関西学院大学大学院理工学研究科  
化学専攻 増尾研究室 宮本 祐弥

ペンタセンジケトン前駆体(PDK)やアントラセンジケトン前駆体(DTADK)などに代表されるアセン系ジケトン前駆体は、溶液中で光照射により定量的に対応するアセン系化合物へ変換する<sup>1,2)</sup>(図 1)。結晶状態において、アセン系ジケトン前駆体のように分子構造の変化を伴う光反応は、分子のスタッキングの影響で溶液中とは大きく異なる光反応を示すことが知られている。そこで我々は、高いキャリア移動度を有するペンタセンの光前駆体である PDK の結晶状態における光変換について検討してきた<sup>3)</sup>。その結果、結晶状態でさえも定量的な光変換が可能であり、光変換過程において、結晶が砕ける形態変化が観測された。結晶が砕ける原因は、分子構造の変化に伴い結晶内に生じた歪み、または CO ガスの発生が考えられる。そこで本研究では、結晶が砕ける形態変化に着目し、その詳細な解明を目的とした。実験項目として、形態変化の励起光強度依存性、形態変化が起こるまでの PDK の変換量、および低強度励起光照射時の単一結晶の形状変化について検討した。また、PDK と異なる分子構造を持つ DTADK の結晶状態における光変換についても検討し、PDK の光変換過程との比較を行った。

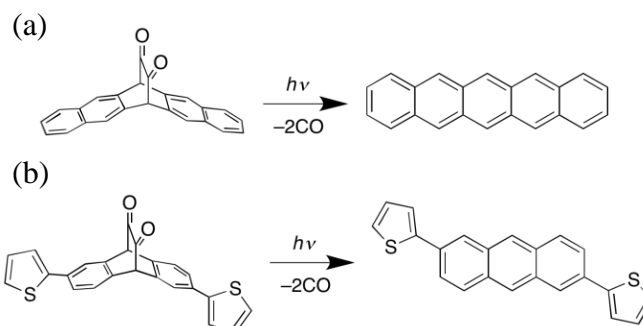


図 1 アセン系ジケトン前駆体の分子構造とその光変換 (a) PDK (b) DTADK

## ・結晶状態における PDK の光変換

光学顕微鏡下において CW レーザー(波長 488 nm)を PDK 単一結晶に集光し、それに伴う結晶の形態変化を観察した。その結果、光照射に伴い、結晶が砕ける形態変化と結晶表面が剥がれる形態変化が観測された。図 2 には、これらの形態変化が起こる割合と励起光強度の相関を示す。図 2 から、形態変化には励起光強度のしきい値が存在することがわかった。これらの形態変化が起こるまでの PDK の変換量を吸収スペクトル測定より検討した結果、結晶内において約 35% の PDK が光変換した時、形態変化が観測されることがわかった。しかしながら、形態変化が観測されない低強度励起光照射でも結晶内には歪みが生じていると考えられる。

そこで、光学顕微鏡下において低強度励起光 (150 mW/cm<sup>2</sup>) を PDK 単一結晶に均一に照射し、それに伴い生じた歪みが結晶に与える影響を

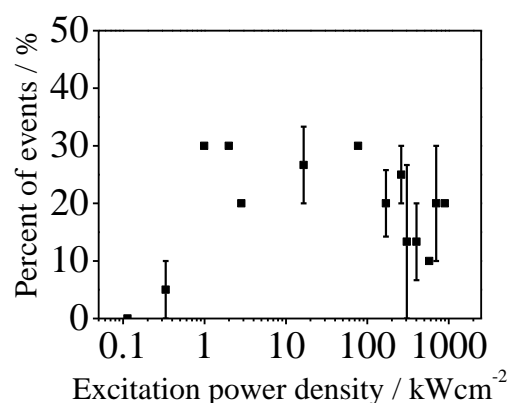


図 2 形態変化が起こる割合と励起光強度の相関

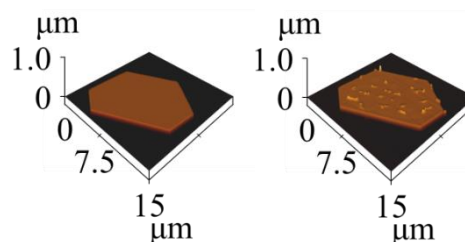


図 3 光照射前後における PDK 単一結晶の AFM 像 (左) 光照射前 (右) 光照射後

AFM 測定により検討した。図 3 には、光照射前後における PDK 単一結晶の AFM 像を示す。光照射に伴い、結晶表面の隆起が観測され、さらに、結晶厚さのわずかな減少は観測されたが、結晶全体のサイズ変化は観測されなかった。これらの結果は、結晶表面における光変換後のペンタセン分子の移動、および結晶内部の強固なパッキングに起因していると考えられる。

#### ・DTADK 結晶の光変換効率

DTADK 結晶の光変換効率を吸収スペクトル測定から評価した。その結果、DTADK 結晶も定量的な光変換が可能だが、トルエン溶液中と比較すると、DTADK 結晶のほうが低い光変換効率であることがわかった。この違いは、分子のスタッキングに起因している。さらに、DTADK 結晶と PDK 結晶の光変換効率を比較すると、DTADK のほうが高い光変換効率を示した。これは、結晶性の違いに起因していると考えられる。

#### ・DTADK 単一結晶の光変換

低強度励起光照射時の PDK 単一結晶の光変換と同様の測定を行い、歪みが結晶に与える影響を検討した。図 4 には、光照射前後における DTADK 単一結晶の AFM 像を示す。図 4 から、光照射に伴い、PDK よりも細かい結晶表面の隆起が観測された。さらに、結晶の断面図から、結晶厚さや結晶幅にも大きな変化が観測された。DTADK は、PDK と比べて

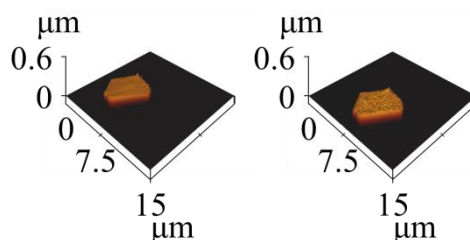


図 4 光照射前後における DTADK 単一結晶の AFM 像  
(左) 光照射前 (右) 光照射後

結晶全体のパッキングが緩い。よって、これらの変化は、結晶内における光変換後の DTA 分子の移動・再配列に起因していると考えられる。このように、光照射に伴い、DTADK の場合は結晶表面の隆起や結晶全体のサイズ変化が観測されたが、PDK では結晶表面の隆起のみ観測された。これは、結晶内部の分子のパッキング強度の違いが影響していると考えられる。

本研究では、異なる分子構造を持つ PDK と DTADK を用い、結晶状態における光変換を検討してきた。その結果として、PDK 分子と DTADK 分子のパッキング強度の違いが、結晶の光変換効率の違いや異なる単一結晶の形態変化に大きく影響していることを明らかにした。

- 1) Yamada, H., *et al.*, *Chem. Eur. J.*, **2005**, *11*, 6212.
- 2) Yamada, H., *et al.*, *Tetrahedron Lett.*, **2006**, *47*, 7501.
- 3) Masuo, S., *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, *16*, 13483.